

Untersuchung des Mineralwassers von Stubitz in Croatien.

Von **Karl Ritter von Hauer**.

Die heißen Quellen von Stubitz sind bereits seit Jahrhunderten bekannt. Sie entspringen in einem schönen Thale von Nieder-Zagorien im Agramer Comitate, vier Stunden von Agram und drei Stunden von Krapina entfernt. Unweit davon liegt das dem verewigten Bischofe von Agram, Maximilian von Verhovacz angehörig gewesene schöne Schloss Gollubowetz. Er war der Gründer der jetzt in der Nähe der Quellen befindlichen Badeanstalten. Seit dem Bestehen derselben war das Bad einige Zeit hindurch stark besucht; doch erfährt die Frequenz später eine bedeutende Abnahme.

Neuerdings hat nun das Landes-Gouvernement von Croatien ein Augenmerk darauf gerichtet, den Gebrauch der als sehr heilsam bekannten Quellen zu fördern, und dahin zu wirken gestrebt, um die gesammte Badeanstalt wieder möglichst zu heben. In erster Instanz erschien es hiezu nöthig, eine genaue chemische Analyse des Wassers ausführen zu lassen. Das k. k. Bezirksamt von Stubitz sendete zu diesem Behufe die erforderliche Quantität des Wassers an die k. k. geologische Reichsanstalt. Es entspringen in der Umgegend von Stubitz viele warme Quellen; überall, wo gegraben wird, treten neue Wässer zu Tage, doch sind es nur zwei, welche hier näher in Betracht kommen, sowohl wegen ihrer hohen Temperatur, als weil sie das für die dortigen Baderäume erforderliche Wasser liefern.

1. Die Stubitzer Mineralquelle.
2. Die Schlammquelle.

Da diese Quellen eine zu hohe Temperatur haben, um unmittelbar benützt werden zu können, so ist für die Abkühlung des Wassers in besonders hiezu eingerichteten Reservoirs Vorsorge getroffen. Aus diesen wird das Wasser dann in die einzelnen Bäder abgeleitet.

Resultate der qualitativen Untersuchung.

Das Wasser beider Quellen ist klar, farb- und geruchlos. Der Geschmack ist weich, kaum merkbar salzig. Es reagirt weder sauer, noch alkalisch; in sehr eingeeengtem Zustande etwas alkalisch.

Die Temperatur der Quelle Nr. 1 ist nach wiederholten Beobachtungen von Baumbach, von dem auch die einzigen bisher bekannten Daten über die chemische Zusammensetzung dieses Wassers herrühren ¹⁾, am Ursprunge der Quelle 58.7° C.

Die Temperatur der Schlammquelle ist etwas niedriger.

Das specifische Gewicht von Nr. 1 wurde:

$$\left. \begin{array}{l} 1.00040 \\ 1.00043 \\ 1.00043 \end{array} \right\} \text{im Mittel} = 1.00042 \text{ bei } 19^{\circ} \text{ C.}$$

gefunden; jenes von Nr. 2

$$\left. \begin{array}{l} 1.00046 \\ 1.00043 \end{array} \right\} \text{im Mittel} = 1.00044 \text{ bei } 19^{\circ} \text{ C.}$$

Baumbach gibt nach seinen Beobachtungen das specifische Gewicht etwas höher an, nämlich = 1.00204. Er bestimmte dasselbe durch Abwägen eines Glaspfens in destillirtem und dann im Mineralwasser. Ich bediente mich hiezu eines Piknometers.

Dieser Unterschied in der Angabe des specifischen Gewichtes scheint übrigens nicht in der Verschiedenheit der Methode der Bestimmung, als vielmehr darin zu liegen, dass der Gehalt des Wassers an fixen Bestandtheilen seit der Zeit, in welcher Baumbach seine Untersuchungen ausführte, abgenommen haben dürfte, denn er fand auch einen etwas höheren Gehalt an fixen Bestandtheilen, im Vergleiche mit jenem, welchen ich erhielt.

An aufgelösten Stoffen ergab die qualitative Analyse in beiden Wässern folgende

Säuren:	Basen:	
Chlor,	Kali,	Magnesia,
Schwefelsäure,	Natron.	Eisenoxydul.
Kohlensäure,	Kalk.	Thonerde.
Kieselsäure,		
	organische Materie.	

¹⁾ Phys.-chem. Untersuchung der Mineralquellen von Stubitz in Croatien. Agram 1820.

Die Menge des Eisenoxyduls ist im Wasser beider Quellen sehr geringe. Nur wenn dasselbe stark eingeengt wird, gelingt es durch die empfindlichsten Reagentien die Gegenwart von Eisen nachzuweisen. Die Bezeichnung als Stahlwasser, welche Baumbach für das Mineralwasser von Stubitza wählte, erscheint somit unstatthaft.

Der Gehalt an organischen Substanzen ist ebenfalls sehr geringe auch im Wasser der Schlammquelle. Der Rückstand der beim Verdampfen zur Trockne bleibt, färbt sich beim Glühen kaum merklich braun. Die Kohlensäure beträgt nicht viel mehr, als erforderlich ist, um die nicht an Schwefelsäure gebundenen Mengen von Kalk und Magnesia als Bicarbonate in Lösung zu erhalten. Nach der Angabe von Baumbach ist auch im frisch geschöpften Wasser der Gehalt an freier Kohlensäure nicht beträchtlich.

Quantitative Analyse.

Die Bestimmung des Chlors geschah durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser.

Die Schwefelsäure wurde aus dem mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Wasser durch Chlorbaryum gefällt.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah durch Fällung derselben mit Ammoniak und Chlorbaryum. Im erhaltenen Niederschlage wurde die Menge der Kohlensäure mittelst des Apparates von Schaffner bestimmt.

Die Kieselsäure wurde abgeschieden durch Verdampfen des Wassers zur Trockne, nach Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure und Wiederauflösen in Wasser. Der unlöslich gebliebene Rückstand wurde so lange gewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Reaction auf schwefelsauren Kalk gab.

Thonerde und Eisen wurden durch Ammoniak aus dem mit etwas Salpetersäure erhitzten Wasser gefällt.

Die Fällung des Kalkes geschah durch oxalsaures Ammoniak, jene der Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak.

Zur Bestimmung der Alkalien wurde eine Quantität des Wassers nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampft, dann wieder gelöst, Thonerde, Eisen und Kalk mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak gefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft und gegläht.

Die rückständige Masse wurde mit Schwefelsäure befeuchtet, neuerdings geglüht und in Wasser aufgelöst. Die Flüssigkeit wurde mit Barytwasser versetzt und nach Entfernung des Niederschlages Kohlensäure eingeleitet. Nach der Trennung des kohlensauren Barytes wurde Kali mit Platinchlorid gefällt und Natron als Chlornatrium gewogen.

Quelle Nr. I.

Analytische Belege.

1. Abdampfrückstand.

Zur Bestimmung der fixen Bestandtheile im Ganzen wurden 3 Liter des Wassers = 3001·26 Gramme eingedampft, schliesslich im Wasserbade zur Trockne gebracht und dann bei 130° C. so lange erhitzt, bis das Gewicht constant blieb. Erhalten wurden 1·2110 Gramme.

2. Chlor.

620 Gramme des Wassers gaben 0·0240 Gramme Chlorsilber = 0·0059 Gramme Chlor.

3. Schwefelsäure.

420 Gramme des Wassers gaben 0·093 Gramme schwefelsauren Baryt = 0·0319 Gramme Schwefelsäure.

4. Kohlensäure.

1 Liter = 1000·42 Gramme des Wassers gaben 0·2325 Gramme Kohlensäure.

5. Kieselsäure.

3 Liter = 3001·26 Gramme des Wassers gaben 0·110 Gramme Kieselsäure.

6. Thonerde und Eisen.

3 Liter des Wassers gaben 0·009 Gramme Thonerde und Eisenoxyd ¹⁾.

7. Kalk.

3 Liter des Wassers gaben 0·511 Gramme kohlensauren Kalk = 0·2861 Gramme Kalk.

¹⁾ Die Menge des Eisenoxyduls im Wasser war zu geringe, um von der Thonerde getrennt werden zu können, daher es als Eisenoxyd mit derselben vereinigt in Rechnung gebracht werden musste.

8. Magnesia.

3 Liter des Wassers gaben 0·335 Gramme pyrophosphorsaure Magnesia = 0·1207 Gramme Magnesia.

9. Kali.

3 Liter des Wassers gaben 0·221 Gramme Kalium-Platinchlorid = 0·0426 Gramme Kali.

10. Natron.

3 Liter des Wassers gaben 0·198 Gramme Chlornatrium = 0·1049 Gramme Natron.

11. Organische Materie.

Diese ist, wie erwähnt wurde, nur in Spuren vorhanden und konnte desshalb ihrer Menge nach nicht bestimmt werden.

Der Gehalt dieser Bestandtheile beträgt für 10000 Gewichtstheile des Wassers:

Chlor	0·095,
Schwefelsäure	0·759,
Kohlensäure	2·324,
Kieselsäure	0·366,
Kali	0·141,
Natron	0·349,
Kalk	0·953,
Magnesia	0·402,
Thonerde }	0·029,
Eisenoxyd }	
organische Materie . . .	Spur,
Abdampfrückstand . . .	4·035.

12. Bestimmung der an Schwefelsäure gebundenen Mengen von Kalk und Magnesia.

3 Liter des Wassers wurden zur Trockne verdampft, dann mit Wasser aufgenommen, vom unlöslichen Rückstande abfiltrirt und dieser so lange gewaschen, als sich davon etwas löste. Die wässrige Lösung gab 0·091 Gramme kohlelsauren Kalk = 0·0509 Gramme Kalk und 0·143 Gramme pyrophosphorsaure Magnesia = 0·0515 Gramme Magnesia.

Dieses beträgt für 10000 Theile des Wassers:

0·169 Kalk,

0·171 Magnesia,

welche als schwefelsaure Salze enthalten gewesen sein mussten.

In 10000 Gewichtstheilen des Wassers sind sonach an Salzen folgende Mengen enthalten:

0·061 Na	}	0·156 Chlornatrium.
0·095 Cl		
0·141 KaO	}	0·260 schwefelsaures Kali.
0·119 SO ₃		
0·044 NaO	}	0·101 schwefelsaures Natron.
0·057 SO ₃		
0·169 CaO	}	0·410 schwefelsaurer Kalk.
0·241 SO ₃		
0·171 MgO	}	0·513 schwefelsaure Magnesia.
0·342 SO ₃		
0·222 NaO	}	0·379 kohlsaures Natron.
0·157 CO ₂		
0·784 CaO	}	1·400 kohlsaurer Kalk.
0·616 CO ₂		
0·231 MgO	}	0·485 kohlsaure Magnesia.
0·254 CO ₂		
		0·029 Thonerde und Eisenoxyd.
		0·366 Kieselerde.
		4·099 Summe der fixen Bestandtheile.
		4·035 gefunden als Abdampfrückstand.

Die Gesammtmenge der Kohlensäure beträgt 2·324.

Die Kohlensäure der einfach kohlsauren Salze 1·027.

Die Kohlensäure, welche mit Kalk und Magnesia Bicarbonate bildet (halbfreie Kohlensäure), beträgt 0·870.

Mithin erübrigt freie Kohlensäure 0·427.

Das Wasser enthält also:

	In 10000 Grammen	In 16 Unzen
Chlornatrium	0·156 Gramme	0·119 Gran
Schwefelsaures Kali	0·260	0·199 "
" Natron	0·101	0·077 "
Schwefelsauren Kalk	0·410	0·314 "
Schwefelsaure Magnesia	0·513	0·394 "
Kohlsaures Natron	0·379	0·291 "
Zweifach kohlsauren Kalk	2·016	1·548 "
" kohlsaure Magnesia	0·739	0·567 "
Thonerde . }		
Eisenoxydul }		
	0·029	0·022 "

	In 10000 Grammen	In 16 Unzen
Kieselerde	0·366 Gramme	0·281 Gran
Organische Materie	Spur „	Spur „
Freie Kohlensäure	0·427 „	0·327 „

Quelle Nr. 2.

Analytische Belege.

1. Abdampfrückstand.

1 Liter = 1000·44 Gramme des Wassers hinterliessen 0·368 Gramme Rückstand.

2. Chlor.

750 C. C. = 750·33 Gramme des Wassers gaben 0·040 Gramme Chlorsilber = 0·0098 Gramme Chlor.

3. Schwefelsäure.

500 C. C. = 500·22 Gramme des Wassers gaben 0·124 Gramme schwefelsauren Baryt = 0·0425 Gramme Schwefelsäure.

4. Kohlensäure.

500 C. C. des Wassers gaben 0·1305 Gramme Kohlensäure.

5. Kieselsäure.

3 Liter = 3001·32 Gramme des Wassers gaben 0·1080 Gramme Kieselsäure.

6. Thonerde und Eisen¹⁾.

3 Liter Wasser gaben 0·004 Gramme Thonerde und Eisenoxyd.

7. Kalk.

3 Liter des Wassers gaben 0·514 Gramme kohlen-sauren Kalk = 0·2878 Gramme Kalk.

8. Magnesia.

750 C. C. des Wassers gaben 0·094 Gramme pyrophosphorsaure Magnesia = 0·0338 Gramme Magnesia.

9. Kali.

3 Liter des Wassers gaben 0·217 Gramme Kalium-Platinchlorid = 0·0419 Gramme Kali.

10. Natron.

3 Liter des Wassers gaben 0·205 Gramme Chlornatrium = 0·1086 Gramme Natron.

¹⁾ Bezüglich des Eisens gilt das bei der Quelle Nr. 1 Angeführte.

11. Organische Substanzen.

Diese sind nur in Spuren vorhanden.

Der Gehalt dieser Bestandtheile beträgt für 10000 Gewichtstheile des Wassers:

Chlor	0·130,
Schwefelsäure	0·849,
Kohlensäure	2·608,
Kieselsäure	0·359.
Kali	0·139,
Natron	0·361,
Kalk	0·958,
Magnesia	0·450,
Thonerde }	0·013.
Eisenoxyd }	
organische Materie . .	Spur,
Abdampfrückstand . .	3·678.

12. Bestimmung der an Schwefelsäure gebundenen Mengen von Kalk und Magnesia.

1 Liter des Wassers wurde zur Trockne verdampft und dann in Wasser gelöst. Die Lösung gab 0·026 Gramme kohlen-sauren Kalk = 00145 Gramme Kalk und 0·041 Gramme pyrophosphorsaure Magnesia = 00147 Gramme Magnesia.

Dies beträgt für 10000 Theile des Wassers 0·144 Kalk und 0·146 Magnesia, welche als schwefelsaure Salze im Wasser enthalten waren.

In 10000 Gewichtstheilen des Wassers sind sonach folgende Salze enthalten:

0·084 Na	} 0·214 Chlornatrium.
0·130 Cl	
0·139 KaO	} 0·256 schwefelsaures Kali.
0·117 SO ₃	
0·182 NaO	} 0·417 schwefelsaures Natron.
0·235 SO ₃	
0·144 CaO	} 0·349 schwefelsaurer Kalk.
0·205 SO ₃	
0·146 MgO	} 0·438 schwefelsaure Magnesia.
0·205 SO ₃	

0·066 NaO	}	0·112 kohlsaures Natron.
0·046 CO ₂		
0·814 CaO	}	1·453 kohlsaurer Kalk.
0·639 CO ₂		
0·304 MgO	}	0·638 kohlsaure Magnesia.
0·334 CO ₂		
		0·013 Thonerde und Eisenoxyd.
		0·359 Kieselerde.
		<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 4·249 Summe der fixen Bestandtheile.
		4·678 gefunden als Abdampfrückstand.

Die Gesammtmenge der Kohlensäure beträgt 2·608.

Die Kohlensäure der einfach kohlsauren Salze 1·019.

Die Kohlensäure, welche mit Kalk und Magnesia Bicarbonate bildet (halbfreie Kohlensäure), beträgt 0·973.

Mithin erübrigt freie Kohlensäure 0·616.

Das Wasser enthält also:

	In 10000 Grammen	In 16 Unzen
Chlornatrium	0·214 Gramme	0·163 Gran
Schwefelsaures Kali	0·256 „	0·196 „
„ Natron	0·417 „	0·320 „
Schwefelsauren Kalk	0·349 „	0·268 „
Schwefelsaure Magnesia	0·438 „	0·336 „
Kohlsaures Natron	0·112 „	0·086 „
Zweifach kohlsauren Kalk	2·092 „	1·606 „
„ kohlsaure Magnesia	0·972 „	0·746 „
Thonerde {	0·013 „	0·009 „
Eisenoxyd }		
Kieselsäure	0·359 „	0·275 „
Organische Materie	Spur	Spur
Freie Kohlensäure	0·616 „	0·473 „

Aus der Analyse dieser beiden Wasser ergibt sich, dass ihre Zusammensetzung eine ziemlich homogene ist. Schon Baumbach, der mehrere Quellen aus der Umgegend von Stubitza geprüft hat, beobachtete, dass die Zusammensetzung der einzelnen Wasser wenig von einander verschieden war, daher sie wohl alle einem und demselben grösseren Reservoir entstammen.

Nach der von ihm veröffentlichten Analyse enthält das Stubitzer Mineralwasser in 1000 Kubikzoll folgende Bestandtheile:

Chlorcalcium	9·83	Gran
Schwefelsaure Magnesia	18·63	„
Schwefelsaures Natron	26·10	„
Schwefelsauren Kalk	12·13	„
Kohlensaure Magnesia	28·00	„
Kohlensauren Kalk	32·30	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0·70	„
Kieselsäure	1·41	„
Thonerde	2·02	„
	<hr/>	
	131·02	Gran.
Freie Kohlensäure	20	C. Z.

Dies beträgt für 10000 Gramme des Wassers nach dem von ihm gefundenen specifischen Gewichte von 1·00204:

Chlorcalcium	0·391	Gramme
Schwefelsaure Magnesia	0·661	„
Schwefelsaures Natron	1·038	„
Schwefelsauren Kalk	0·482	„
Kohlensaure Magnesia	1·114	„
Kohlensauren Kalk	1·278	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0·028	„
Kieselsäure	0·055	„
Thonerde	0·080	„
	<hr/>	
	5·127	Gramme.

Die Methode indess, welche Baumbach bei der Analyse angewendet hat, gestattet keine Beurtheilung des wirklichen Gehaltes des Wassers, so wie keinen genauen Vergleich mit den obigen Analysen, da sie ihn mehr oder minder zu unsicheren Resultaten führen musste.

Der Schlamm der sogenannten Schlammquelle hat keine besonders bemerkenswerthen Eigenschaften. Er besteht zumeist aus mineralischen Bestandtheilen, darunter viele Glimmerblättchen. An organischen Stoffen fand ich 5·72 Procent darin.